

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 55-086872

(43)Date of publication of application : 01.07.1980

(51)Int.Cl.

C09K 11/465  
// H01J 29/20

(21)Application number : 53-161729

(71)Applicant : NEC CORP.

(22)Date of filing : 25.12.1978

(72)Inventor : MATSUBARA TETSUHITO

## (54) FLUORESCENT DISPLAY TUBE

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To provide a fluorescent display tube emitting orange light by low-energy electron beam excitation, and having a light-emitting layer composed of a stannic oxide fluorescent material activated with Eu and doped with a specific metal.

**CONSTITUTION:** A fluorescent material is prepared by adding 10-8W2×10-1g (reduced to Eu2O3) of Eu and one or more elements selected from 10-8W2×10-1g (reduced to P2O5, As2O3, Sb2O3, and Bi2O3) of P, As, Sb and Bi and 5×10-5W 2×10-1g (reduced to SnS) of Sn, to 1g of SnO2. A glass plate 2 is coated with the fluorescent material thus obtained to form a group of anodes 3aW3n, and a cathode filament 4 is disposed opposite to the anodes. A group of control mesh grids 5aW5n are placed between the anodes and the cathode. The glass plate 2 is bonded to a transparent front glass 1 to form a vessel, which is evacuated, tipped off, and gettered to attain a high vacuum.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Searching PAJ

페이지 2 / 2

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55-86872

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 09 K 11/465  
// H 01 J 29/20

識別記号

庁内整理番号  
7003-4H  
7136-5C

③ 公開 昭和55年(1980)7月1日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

④ 螢光表示管

東京都港区芝五丁目33番1号日  
本電気株式会社内

① 特 願 昭53-161729

⑦ 出 願 人 日本電気株式会社

② 出 願 昭53(1978)12月25日

東京都港区芝5丁目33番1号

⑧ 発 明 者 松原鐵人

④ 代 理 人 弁理士 内原晋

## 明 細 書

1. 発明の名称 螢光表示管

2. 特許請求の範囲

内部が真空である気密容器内の陽極上に形成さ  
れた発光層をフィラメントから放射された電子で  
発光させる螢光表示管において、前記発光層が酸  
化第2錫( $\text{SnO}_2$ )にユーロピウムを酸化第2錫1  
μに対して酸化ユーロピウム( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ )に換算し  
て $10^3 \sim 2 \times 10^1$  μ含むとともに、銅、磁素、ア  
ンタモン、ビスマスカイビ錫のうち少なくとも1  
つをそれぞれ酸化第2錫1 μに対して酸化銅( $\text{CuO}$ ),  
酸化磁素( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), 酸化アンタモン  
( $\text{As}_2\text{O}_3$ ), 酸化ビスマス( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ )に換算し  
て $10^3 \sim 2 \times 10^1$  μおよび酸化錫( $\text{SnO}$ )に換算し  
て $5 \times 10^3 \sim 2 \times 10^1$  μ含んでなる発光体からなる  
ことを特徴とする螢光表示管。

本発明は低電圧電子励起で橙色発光表示がで  
きる新規な螢光表示管。さらに詳しくは酸化第2錫  
に付着剤としてユーロピウムを添加した発光体  
を使った新規な橙色発光表示のできる螢光表示管に  
関するものである。

上記の螢光表示管は発光層を有する陽極と前記  
発光層に対向して設けられたフィラメントとをそ  
の内部が真空である気密容器内に封入した基本的  
構造を有し、フィラメントから放射される数10  
V又はそれ以下の低電圧電子線によって陽極に形成  
された発光層を励起して発光表示せしめるもので  
ある。

第1図は螢光表示管の典型な例でその側面断面  
図である。同図において、1は透明フロントガラ  
ス、2はガラス基板、3a～3cは前記ガラス基  
板2上に発光材料を塗布した陽極板、4は前記陽  
極板3a～3cに対向して配置された網状の陰極  
フィラメント5a～5cは前記各陽極板3a～3  
cと前記陰極フィラメント4との間に設けられた  
メッシュ状の制御用グリッド板である。上記透明

3. 発明の詳細な説明

(1)

(2)

フロントガラス1とガラス基板2とは封着されて真空外周容器を形成している。容器内は通常の真空排気をしてトップオフした真空室内でゲッターフラッシュを施して高真空に保たれている。

従来、低速電子線励起によって高輝度で発光し、実用に供されている蛍光体としては自己付着酸化亜鉛蛍光体( $ZnO:Zn$ )が知られている。この蛍光体は低速電子線励起によって緑色発光を示し、他方、各種計測機器等の蛍光表示管用蛍光体として使用されている。この自己付着酸化亜鉛蛍光体の発光する緑色以外の色、たとえば赤色、黄色、青色等を低速電子線励起で発光する蛍光体としては実験室的には $Y_2O_3:Er$ 、 $Y_2O_3:O_2$ 、 $(ZnO:Ca)Mg$ 、 $CaAl_2Si_2O_8$ などが知られているが、実用性に供し得る段階のものではないので、多色表示のできる蛍光表示管は現在のところ得られていない。

近年、遷移金属イオン、希土類元素イオン等を付着剤とした蛍光体が数多く開発された。これらの金属イオンが各種固体中、液体中において電子線、紫外線、近赤外光等で照射されると各金属イ

(3)

遊族大には緑色以外の明るい発光表示のできる蛍光表示管の開発が強く要望されてきた。

本発明は上記の要望に応えるべく緑色以外の明るい発光表示のできる新規な蛍光表示管を提供することにある。

本発明者等は低速電子線励起によって緑色以外の発光色を示す蛍光表示管を得ることを目的として種々の研究を行う過程で蛍光体自身が導電性を有し、蛍光表示管の励起時の蛍光体粒子表面での電子の荷電を防ぐことが蛍光表示管用蛍光体には必要で、この導電性を示す蛍光体の使用によって蛍光表示管の作製が可能であるとの知見を得た。その結果、付着剤添加による導電性低下を防ぐために酸化鉛( $PbO$ )、酸化亜鉛( $ZnO$ )、アンチモン( $Sb_2O_3$ )、ビスマス( $Bi_2O_3$ )及び錫( $SnO_2$ )のうち少なくとも1つを添加した酸化第2錫( $SnO_2$ )にユーロピウムを添加し焼成して得た蛍光体が低速電子線励起で高輝度の橙黄色発光を示すことを見出し、この蛍光体を使用することにより橙黄色表示の蛍光表示管が得られた。

(5)

特開 昭55-86872(2)

オンに特有の線状の発光スペクトルを示すことは以前から知られ、特にレーザ材料として注目され研究されるようになった。これらの研究の中から、例えばルビーレーザ( $Al_2O_3:Cr$ )、 $YAG:Nd$ レーザ等が実用に供される一方、セリウム、ユーロピウム、エルビウム等が種々の媒体中であって高い効率で発光することも見出され、以来希土類元素イオンを付着剤とした蛍光体が盛に研究された。その結果、実用に供されているものも多く、その中でもユーロピウムで付着した酸化イットリウム、酸化イットリウム、バナジウム酸イットリウム等が特に重要で、これらは蛍光灯、カラーテレビ等の赤色成分として使用されている。これらの蛍光体は数KV以上の高速電子線、紫外線等の励起によって高輝度で赤色発光を示す。

しかしながら数10V以下の低速電子線励起ではこれらの蛍光体はほとんど発光しないために蛍光表示管用蛍光体としては使用できない。

このように現在の蛍光表示管は発光色が緑色のみであるため用途が限定されており、表示管の用

(4)

すなわち、本発明は第1図の蛍光表示管において発光層が上記の $P$ 、 $Al$ 、 $B$ 、 $Bi$ 、 $Sb$ のうち少なくとも1つを添加したユーロピウム付着酸化第2錫蛍光体からなることを特徴とするもので、ユーロピウムの付着量は酸化第2錫1gに対して酸化ユーロピウム( $Eu_2O_3$ )に換算して $10^{-5} \sim 2 \times 10^1$ gで、 $P$ 、 $Al$ 、 $B$ 、 $Bi$ 及び $Sb$ の添加量はそれぞれ酸化第2錫( $SnO_2$ )、酸化鉛( $PbO$ )、酸化アンチモン( $Sb_2O_3$ )、酸化ビスマス( $Bi_2O_3$ )に換算して $10^{-5} \sim 2 \times 10^1$ g及び酸化錫( $SnO_2$ )に換算して $5 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^1$ gである。

本発明の蛍光表示管で使用される蛍光体は次に述べる様々な方法で作製される。例えば、希土イオン、アンチモンイオン、ビスマスイオンのうち少なくとも1つとユーロピウムイオンを含む水溶液中に酸化第2錫を懸して泥状にし乾燥した粉末を真空中で焼成する。酸化錫を添加する場合にこの焼成物に $SnO_2$ を添加混合して不活性ガス中で焼成する。焼成温度としては1000℃以上が必要で特に1200℃～1600℃が望まし

(6)

く焼成は2回以上くり返し行方方がより好ましい。  
つぎに本発明の実施例について説明する。

#### 実施例1.

酸化ユーロピウム ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ) 0.1 g、酸化アン  
チモン ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) 0.1 g を塩酸に溶かした弱酸性  
泥液 10 cc に酸化第2錫 ( $\text{SnO}_2$ ) 20 g を懸し  
て泥状にし終乾乾燥させた後、粉碎してアルミナ  
るつぼに入れて電気炉を使って空気中で 1000  
℃ で 1 時間焼成した。得られた焼成物に酸化錫  
( $\text{SnO}_2$ ) を 0.1 g 添加混合して窒素中 1400℃  
で 2 時間の焼成を 8 回くり返した。この焼成粉末  
を PVA、有機溶剤と十分に混合してペースト状に  
したものを第1図の陽極群 3 a ~ 3 c に塗布して  
空気中 500℃ 30 分で焼付けた。その後第1図  
のような蛍光表示管を組立てて、陽極 3 a ~ 3 c  
グリッド 5 a ~ 5 c の電圧を 20 V、フィラメント  
4 の電圧を 2 V にして蛍光表示管を駆動すると  
第2図に示すように波長 5550 Å ~ 6050 Å  
の間に 3 本の鮮明な明るい蛍光スペクトルを示  
し、これは橙色の発光色である。この発光スペク  
(7)

十分に発光する。一方、 $\text{SnO}_2$  の添加量が 0.003  
g の場合には、かなり低い濃度でも発光しなかな  
る。低速電子線励起では蛍光体の導電性が大きい  
ほど励起し易くなるために、上記の相異が生ずる。  
 $\text{SnO}_2$  の量が多くなり過ぎると例えば  $\text{SnO}_2$  が 5 g を超  
えると逆効果を生ずる。以上の結果から、 $\text{SnO}_2$   
1 g に対し  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$  の添加量はそれぞれ  $1\bar{0}^1$ 、  
 $2 \times 1\bar{0}^1$ 、 $5 \times 1\bar{0}^1$  ~  $2 \times 1\bar{0}^2$  g と規定される。

同様にして、 $\text{SnO}_2$  の代りに  $\text{SnO}$  を使用して  
実験を行ったところ  $\text{SnO}$  の添加量は  $\text{SnO}_2$  1 g  
に対して  $1\bar{0}^1$  ~  $2 \times 1\bar{0}^1$  g が適当であった。又、  
P、B<sub>1</sub> についても  $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$  に換算して  $1\bar{0}^1$   
~  $2 \times 1\bar{0}^1$  g 含む溶液を使って  $\text{SnO}_2$  と同様な結果  
が得られた。

本実施例の中の例は  $\text{SnO}_2$  及び  $\text{SnO}$  の添加  
量が  $\text{SnO}_2$  1 g に対してそれぞれ 0.15 g/g、  
0.01 g/g である蛍光体粉末を使って低速電子  
線励起での加速電圧に対する発光輝度特性を調べ  
ると第4図に示したようになり、かなり低い電圧  
で発光が始まり、加速電圧が数 10 V で十分に発  
(8)

#### 特開 昭55-86872(3)

トルはユーロピウムイオン ( $\text{Eu}^{3+}$ ) に特有のも  
のである。本実施例での酸化アンチモンの代りに  
酸化錫、酸化砒素、酸化ビスマスを使っても同様  
な結果が得られた。

#### 実施例2.

酸化ユーロピウムに換算してそれぞれ  $1\bar{0}^1$  g、  
 $3 \times 1\bar{0}^1$  g、 $1\bar{0}^2$  g、 $3 \times 1\bar{0}^2$  g、 $1\bar{0}^3$  g、 $3 \times 1\bar{0}^3$  g、  
 $1\bar{0}^4$  g、 $3 \times 1\bar{0}^4$  g、 $1\bar{0}^5$  g、 $3 \times 1\bar{0}^5$  g、 $1\bar{0}^6$  g、  
 $3 \times 1\bar{0}^6$  g、 $1\bar{0}^7$  g、 $3 \times 1\bar{0}^7$  g、1 g、3 g を含む塩  
化ユーロピウム水溶液 10 cc に  $\text{SnO}_2$  20 g を  
反し、以下実施例1と同様な方法で焼成物を得る。  
この焼成物全部に  $\text{SnO}_2$  を 6 通り添加混合し、以下  
実施例1と同様な方法で蛍光体粉末を得て、蛍光  
表示管を組立てた。実施例1と同様な蛍光表示管  
の駆動を行うと発光強度がユーロピウムの濃度  
変化に対して第3図のような変化をする。図中 a、  
b、c、d、e、f はそれぞれ  $\text{SnO}_2$  の添加量が 0  
g、 $3 \times 1\bar{0}^1$  g、 $1\bar{0}^2$  g、 $3 \times 1\bar{0}^2$  g、 $1\bar{0}^3$  g、 $3 \times 1\bar{0}^3$  g の  
場合である。第3図から分るように  $\text{SnO}_2$  の添加量  
が 3 g の場合には、ユーロピウムの高い濃度でも  
(9)

用に使し得る輝度が得られた。

上述のとく、P、A、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}_2$  のうち少な  
くとも1つを添加したユーロピウム付活酸化第2  
錫蛍光体 ( $\text{SnO}_2$  :  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ) を発光層に用いた本発明の  
蛍光表示管は低速電子線励起で実用に供し得る表  
示輝度を示し、従来この種の蛍光表示管としては  
緑色発光表示が唯一であったのに対して、橙色発  
光表示であり、蛍光表示管のカラー表示及びその  
用途拡大が図れ、その工業的価値は大きい。

#### 4. 図面の簡単な説明

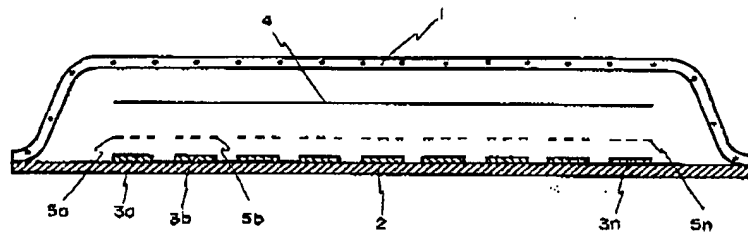
第1図は蛍光表示管の典型的な基本構造を示す  
断面図で、11は透明フロントガラス、2はガラ  
ス基板、3 a ~ 3 c は蛍光体を塗布した陽極群、  
4は陰極フィラメント 5 a ~ 5 c は制御グリッド  
群である。第2図は本発明に用いた蛍光体の発光  
スペクトル、第3図はユーロピウム濃度変化に対  
する同蛍光体の発光強度の変化を示す図で、a ~  
f は  $\text{SnO}_2$  添加量が  $\text{SnO}_2$  20 g に対してそれぞれ  
0、0.003、0.03、0.3、3、5 g の場合で  
(10)

特開 昭55-86872(4)

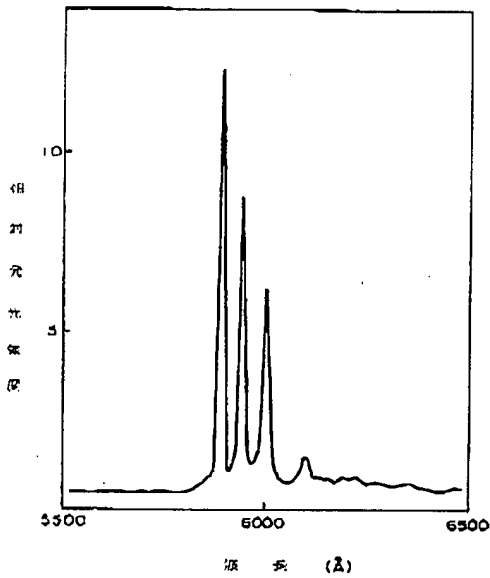
ある。第4図は第1図での陽極群3a～3nの電圧に対する発光強度特性を示す図である。

代理人 介理士 内 原 晋

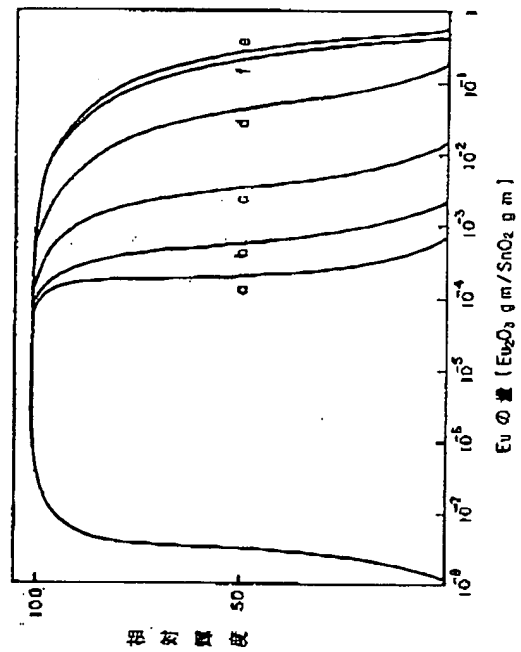
才1図



才2図



才3図



特開 昭55-86872(5)

く焼成は2回以上くり返し行方がより好ましい。  
つきに本発明の実施例について説明する。

## 実施例1.

酸化ユーロピウム( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ )0.1g、酸化アン  
チモン( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ )0.1gを塩酸に溶かした弱酸性  
5 塩液10ccに酸化第2銅( $\text{Cu}_2\text{O}$ )20gを溶し  
て沈状にし、乾燥させた後、粉碎してアルミナ  
ろつぼに入れて電気炉を使って空气中で1000  
10 °で1時間焼成した。得られた焼成物に硫化鉛  
( $\text{PbS}$ )を0.1g添加混合して真空中1400°  
で2時間の焼成を3回くり返した。この焼成粉末  
をPVA、有機溶剤と十分に混合してペースト状に  
したものを第1図の陽極板3 $\times$ 3 $\times$ 3mmに塗布して  
15 空气中500°30分で焼付けた。その後第1図  
のような発光表示管を組立てて、陽極3 $\times$ 3 $\times$   
グリッド5 $\times$ 5 $\times$ 5mmの電圧を20V、フィラメン  
ト4の電圧を2Vにして発光表示管を駆動すると  
第2図に示すように波長5850Å~6050Å  
20 の間に3本の輝線状の明るい発光スペクトルを示  
し、これは橙色の発光色である。この発光スペク  
(7)

十分に発光する。一方、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ の添加量が0.003  
gの場合には、かなり低い濃度でも発光しなくな  
る。低速電子励起では発光体の導電性が大きい  
ほど励起し易くなるために、上記の相異が生ずる。  
5  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ の量が多くなり過ぎると例えば $\text{Eu}_2\text{O}_3$ が5gを越  
えると逆効果を生ずる。以上の結果から、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$   
1gに対し $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ の添加量はそれぞれ $10^{-1}$ ~  
 $2 \times 10^{-1}$ g、 $5 \times 10^{-1}$ ~ $2 \times 10^{-1}$ gと規定される。

同様にして、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ の代りに $\text{Eu}_2\text{O}_3$ を使用して  
実験を行ったところ $\text{Eu}_2\text{O}_3$ の添加量は $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 1g  
10 に対して $10^{-1}$ ~ $2 \times 10^{-1}$ gが適当であった。又、  
P、B<sub>1</sub>についても $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ に換算して $10^{-1}$   
~ $2 \times 10^{-1}$ gを含む溶液を使って $\text{Eu}_2\text{O}_3$ と同様な結果  
が得られた。

本実施例の中の例えば $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 及び $\text{Eu}_2\text{O}_3$ の添加  
15 量が $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 1gに対してそれぞれ0.15g/g、  
0.01g/gである発光体粉末を使って低速電子  
励起での加速電圧に対する発光強度特性を調べ  
ると第4図に示したようになり、かなり低い電圧  
20 で発光が始まり、加速電圧が数10Vで十分に発

特開 昭55-86872(3)

トルはユーロピウムイオン( $\text{Eu}^{3+}$ )に特有のも  
のである。本実施例での酸化アンチモンの代りに  
酸化銅、酸化磁鉄、酸化ビスマスを使っても同様  
な結果が得られた。

## 実施例2.

酸化ユーロピウムに換算してそれぞれ $10^{-1}$ g、  
3 $\times 10^{-1}$ g、 $10^{-1}$ g、3 $\times 10^{-1}$ g、 $10^{-1}$ g、3 $\times 10^{-1}$ g、  
10 $\times 10^{-1}$ g、3 $\times 10^{-1}$ g、 $10^{-1}$ g、3 $\times 10^{-1}$ g、 $10^{-1}$ g、  
3 $\times 10^{-1}$ g、 $10^{-1}$ g、3 $\times 10^{-1}$ g、1g、3gを含む塩  
10 化ユーロピウム水溶液10ccに $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 20gを  
15 戻し、以下実施例1と同様な方法で焼成物を得る。  
この焼成物全部に $\text{Eu}_2\text{O}_3$ を6通り添加混合し、以下  
実施例1と同様な方法で発光体粉末を得て、発光  
表示管を組立てた。実施例1と同様な発光表示管  
15 の駆動を行うと発光強度がユーロピウムの濃度変  
化に対して第3図のような変化をする。図中a、  
b、c、d、e、fはそれぞれ $\text{Eu}_2\text{O}_3$ の添加量が0  
g、 $3 \times 10^{-1}$ g、 $3 \times 10^{-1}$ g、 $3 \times 10^{-1}$ g、3g、5gの  
20 場合である。第3図から分るように $\text{Eu}_2\text{O}_3$ の添加量  
が3gの場合には、ユーロピウムの高い濃度でも  
(8)

用に使し得る濃度が得られた。

上述のとく、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ のうち少な  
くとも1つを添加したユーロピウム付着酸化第2  
5 銅発光体( $\text{Cu}_2\text{O}$ ： $\text{Eu}_2\text{O}_3$ )を発光層に用いた本発明の  
発光表示管は低速電子励起で実用に供し得る表  
示強度を示し、従来この種の発光表示管としては  
緑色発光表示が唯一であったのに対して、橙色発  
光表示であり、発光表示管のカラー表示及びその  
用途拡大が図れ、その工業的価値は大きい。

## 4. 図面の簡単な説明

第1図は発光表示管の典型的な基本構造を示す  
10 断面図で、1は透明フロントガラス、2はカッ  
ス基板、3 $\times$ 3 $\times$ 3mmは発光体を散布した陽極板、  
4は陰極フィラメント5 $\times$ 5 $\times$ 5mmは制御グリッド  
15 板である。第2図は本発明に用いた発光体の発光  
スペクトル、第3図はユーロピウム濃度変化に対  
する同発光体の発光強度の変化を示す図で、a~  
fは $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 添加量が $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 20gに対してそれぞれ  
0、0.003、0.02、0.3、3、5gの場合で